

EPOXY ACRYLATE COMPOUND

Patent number: JP2000336144
Publication date: 2000-12-05
Inventor: YOSHIMURA YUICHI; KIMURA TAKASHI
Applicant: MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO
Classification:
- international: C08F290/06; C08G59/17; C08F290/00; C08G59/00;
(IPC1-7): C08G59/17; C08F290/06
- european:
Application number: JP19990149729 19990528
Priority number(s): JP19990149729 19990528

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2000336144

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new epoxy acrylate compound which gives a cured product having a high glass transition temperature and a low water-absorbing property and thereby excellent in water resistance and heat resistance and is also useful as a component for photosensitive resin compositions used for solder resists, electronic part-protecting films, and so on. **SOLUTION:** A compound of the formula [R is H or methyl; (n) is a natural number, preferably a <=9 natural number]. The compound of the formula is obtained, for example, by reacting the epoxy groups of the corresponding biphenyl skeleton-having epoxy compound with the carboxyl group of acrylic acid or methacrylic acid in the presence of a catalyst usually at 50 to 150 deg.C for about 1 to 15 hr. The used catalyst includes amines such as triethylamine, quaternary ammonium salts such as tetramethylammonium salt, quaternary phosphonium salts, phosphines such as triphenyl phosphine, and imidazoles such as 2-methylimidazole. The compound of the formula may be compounded with a photopolymerization initiator, one or more photopolymerizable monomers, an organic solvent and so on to produce a photosensitive resin composition.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-336144

(P2000-336144A)

(43) 公開日 平成12年12月5日 (2000.12.5)

(51) Int.Cl.*

C 08 G 59/17

C 08 F 290/06

識別記号

F I

テ-マ-ト (参考)

C 08 G 59/17

4 J 0 2 7

C 08 F 290/06

4 J 0 3 6

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全5頁)

(21) 出願番号

特願平11-149729

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(22) 出願日 平成11年5月28日 (1999.5.28)

(72) 発明者 吉村 祐一

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦
斯化学株式会社東京研究所内

(72) 発明者 木村 高士

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦
斯化学株式会社東京研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシアクリレート化合物

(57) 【要約】

【課題】 新規なエポキシアクリレート化合物を得る。

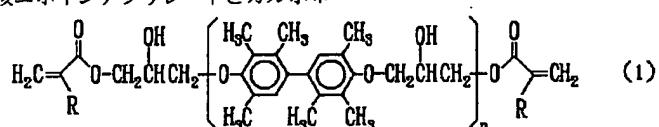
【解決手段】 下記一般式(1)で表されるエポキシアク

リレート化合物および該エポキシアクリレートとカルボ*

*ン酸或いはカルボン酸無水物とを反応させてなる酸変性

エポキシアクリレート。

【化1】



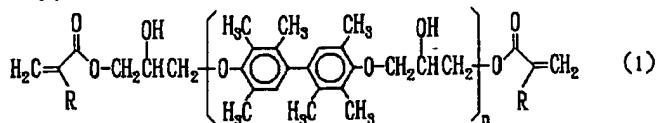
(式中のRは水素原子またはメチル基を、nは自然数を示す。)

【効果】 新規なエポキシアクリレート化合物が得ら

れ、該化合物を用いることにより耐水性に優れた塗膜が得られた。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表されるビフェニル骨*



(式中、Rは水素原子またはメチル基を、nは自然数を示す。)

【請求項2】 該一般式(1)において、nが1である請求項1記載のエポキシアクリレート化合物。

【請求項3】 請求項1記載のエポキシアクリレート化合物とカルボン酸或いはカルボン酸無水物とを反応させてなる酸変性エポキシアクリレート化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なエポキシアクリレート化合物に関する。本発明のエポキシアクリレート化合物は、それ自体を重合させることによってまたは他の不飽和化合物と共に重合させることによって、耐水性および耐熱性に優れた高分子材料を得ることができるものである。また、本発明のエポキシアクリレート化合物は、光重合開始剤と組み合わせることによって、感光性樹脂組成物とすることことができ、かかる感光性樹脂組成物は、印刷配線板やプリント配線板等を製造するためのソルダーレジスト用樹脂やビルドアップ基板の絶縁レジスト等の永久レジスト用樹脂のほか、無電解めっきレジスト用樹脂、液晶表示パネルの封止用樹脂、更には液晶のカラーフィルター等の広範な用途に用いることができる。

【0002】

【従来の技術】従来、エポキシアクリレート化合物は、感光材料、光学材料、歯科材料、各種高分子の架橋剤など、種々の機能性高分子材料の原料として幅広く用いられている。しかしながら、近年これらの応用分野における要求性能の高度化に伴い、機能性高分子材料として求められる物性はますます厳しくなってきている。かかる物性として、例えば、耐熱性、耐候性、低吸水性、高屈折率、高破壊韌性等が求められているが、これまでのところ、これらの要求物性は必ずしも満足されてきたわけではない。

(式中、Rは水素原子またはメチル基を、nは自然数を示す。)

【0008】

【発明の実施形態】本発明のエポキシアクリレート化合

* 格を有するエポキシアクリレート化合物。

【化1】

※【0003】例えば、プリント配線板製造においては、永久マスクとして使用されるフォトソルダーレジストに用いられることが知られている。このようなレジスト材料としては、特開昭61-243869号公報に開示されているようなノボラック型エポキシアクリレート化合物や、特開平3-205417号公報に開示されているようなビスフェノールフルオレン型エポキシアクリレート化合物、あるいはこれらエポキシアクリレート化合物の酸変性物などがある。レジスト材料として用いられるエポキシアクリレート化合物には、プリント配線基板用途においては、ハンダ浴浸漬に対する耐熱性が要求され、耐熱性が不十分であると、レジスト膜の膨れ、剥離が起こり、不良品発生の原因となる。

【0004】近年においては、プリント配線基板の高密度化が進み、より耐熱性に優れた信頼性の高い材料が望まれているが、従来のエポキシアクリレート化合物を用いたフォトソルダーレジストでは耐熱性が十分ではなかった。そのため、上記要求を満たす新規なエポキシアクリレート化合物が望まれていた。

【0005】

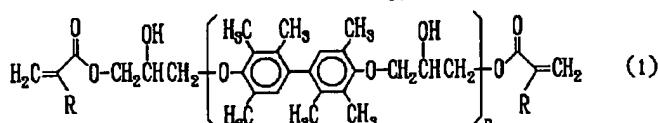
【発明が解決しようとする課題】本発明は上記問題点に鑑み、従来の技術では達成できなかった、耐水性および耐熱性に優れた新規なエポキシアクリレート化合物および感光性樹脂組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記目標を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成した。すなわち、本発明は、下記一般式(1)で表されるビフェニル骨格を有するエポキシアクリレート化合物であり、該一般式(1)において、nは、9以下、より好ましくは4以下であり、特に1であるエポキシアクリレート化合物が好適なものである。

【0007】

【化2】



物は、公知の方法に従い合成することができる。すなわち、対応するビフェニル骨格を有するエポキシ化合物の

エポキシ基とアクリル酸またはメタクリル酸のカルボキシル基とを反応させることによって得ることができる。

この反応は、通常、50~150°Cの範囲の温度で1~15時間程度で行う。触媒としては、例えば、トリエチルアミン、ジメチルブチルアミン、トリ-n-ブチルアミン等のアミン類、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、ベンジルトリエチルアンモニウム塩等の第四級塩、または第四級ホスホニウム塩、その他、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類や、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類を挙げることができる。

【0009】反応の際に、メタノール、エタノール、ブロバノール、ブタノール、エチレングリコール、メチルセロソルブ、エチルセロソロブ等のアルコール類、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のエステル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族化合物等を反応溶剤として用いることができる。また、反応の際、重合禁止剤として、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、4-メチルキノリン、フェノチアジン等を反応系に共存させてもよい。更に、不飽和結合による重合反応を抑制するために、場合によっては、空気等の気流下に反応を行うこともできる。また、その際に、空気による酸化反応を防止するために2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール等の酸化防止剤を併用してもよい。

【0010】本発明の酸変性エポキシアクリレート化合物は上記エポキシアクリレート化合物を、カルボン酸またはその酸無水物と反応させることによって製造される。該カルボン酸またはその酸無水物としては、例えば、マレイン酸、コハク酸、イタコン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、クロレンド酸、メチルナジック酸、トリメリット酸、ビロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸等およびこれらの酸無水物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0011】また、本発明のエポキシアクリレート化合物や、上述したような酸変性エポキシアクリレート化合物に光重合開始剤や、必要に応じて、他の光重合性モノマー類および/または有機溶剤を配合することによって、感光性樹脂組成物とすることができます。

【0012】光重合開始剤としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル等のベンゾイン類、アセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン等のアセトフェノン類、アントラキノン、2-メチルアントラキノン等のアントラキノン類、2,4-ジメチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン等のチオキサントン類、ベンジルジメチルケタール等のケタール類、ベンゾフェノン、ビス(ジェチルアミノ)ベンゾフェノン等の

ベンゾフェノン類等、更に、これらの化合物とベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン等のアミン類との複合系光重合開始剤等を挙げることができる。これらは単独で、または2種以上混合して使用することができる。

【0013】光重合性モノマーとしては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、N-ビニルビロドン、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、N,N-ジメチルアクリル

10 アミド等の水溶性モノマー、メチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ジェチレングリコールジアクリレート、ポリブロビレングリコールジアクリレート、ベンタエリスリトールトリアクリレート等の非水溶性モノマー類を挙げることができます。

【0014】また、有機溶剤としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ

20 類、セロソルブアセテート、酢酸ブチル等のエステル類等を挙げることができます。

【0015】感光性樹脂組成物を硬化させるための光源としては、特に限定されるものではないが、通常、キセノンランプ、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯等が用いられる。

【0016】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例に基づいて具体的に説明するが、本発明は以下の実施例により特に限定されるものではない。なお、実施例中の部及び%

30 は特に断らない限り重量基準である。

【0017】参考例1

温度計、滴下ロート、冷却管、攪拌器を取り付けた内容積1L(1リットル)の4つ口フラスコに、窒素気流下、2,2',3,5',6,6'-ヘキサメチルビフェノール135部、エピクロルヒドリン925部およびジメチルスルホキシド340部を入れ、これに溶解させた。この溶液を55°Cに加熱し、フレーク状水酸化ナトリウム40部を100分間かけて分割添加した後、55°Cで2時間、更に70°Cで30分間反応させた。反応終了後、ロータリーエバボレーターを使用し、40 130°Cで加熱減圧下で過剰のエピクロルヒドリン、ジメチルスルホキシド等を留去した後、191部のメチルイソブチルケトンを加え残留物を溶解した。

【0018】上記で得たメチルイソブチルケトンの溶液を70°Cに加熱し、30%水酸化ナトリウム水溶液10部を添加し、1時間反応させた。反応後、洗浄液のpHが中性となるまで純水で反応液の洗浄を繰り返した。水層を相分離させて除去し、ロータリーエバボレーターを使用して加熱減圧下、有機層からメチルイソブチルケトンを留去し、エポキシ化合物172部を得た。得られたエポキシ化合物は融点115°Cの結晶であり、エポキシ当量は191

g/eqであった。

【0019】参考例2

参考例1において、エピクロロヒドリンを370部に、ジメチルスルホキシドを93部に代えた他は同様にした。エポキシ樹脂の結晶164部を得た。このエポキシ樹脂は融点110°C、エポキシ当量は209g/eqであった。

【0020】参考例3

参考例1において、エピクロロヒドリンを278部に代えた他は同様にした。エポキシ樹脂の結晶156部を得た。

このエポキシ樹脂は融点102°C、エポキシ当量は273g/ eqであった。

【0021】実施例1

参考例1で得たエポキシ化合物172部とアクリル酸65*

δ (ppm)	プロトン数	帰属
1.8	6 H	-CH ₃ (3,5'位)
2.2	12 H	-CH ₃ (2,2',6,6'位)
2.5	2 H	-OH
3.8 - 4.3	10 H	-OCH ₂ CH-CH ₂ O-
6.0	2 H	-CH = CH ₂
6.2	2 H	-CH = CH ₂
6.4	2 H	-CH = CH ₂
6.7	2 H	芳香族水素

この結果から、反応物は一般式(1)においてRが水素原子、n=1であることが確認された。

【0023】実施例2、3

参考例2または3で得たエポキシ化合物を使用した以外は実施例1と同様に反応を行い、目的物を得た。この目的物は、60°Cで粘稠な液体であった。なお、参考例2または3のエポキシ樹脂を用いた場合、¹H-NMR測定によるスペクトルは実施例1とほぼ同様で、エポキシ当量が大きくなるにつれてアクリル基が持つプロトンの積分比(6.0、6.2、6.4 ppm)が全体に対して小さくなる。

【0024】比較例1、2

実施例1において、参考例1で用いたエポキシ樹脂に代えて、ビスフェノールAグリシジルエーテル(エポキシ当量180g/eq)162部(比較例1)、テトラメチルビフェニルグリシジルエーテル(エポキシ当量190g/eq)171部(比較例2)を用いる他は実施例1に準じてアクリル酸との反応物を製造した。得られた反応物は60°Cで粘稠な液体であり、収率はそれぞれ97%、98%であった。

【0025】実施例4

参考例1と同様にして得たエポキシアクリレート化合物172部に、トリメリット酸無水物170部を加え、90°Cで20時間反応させて、酸変性エポキシアクリレート340部を得た。

【0026】実施例5～8および比較例3～5

上記実施例1～3(実施例5,6,7)、比較例1、2(比較例3,4)で得られたエポキシアクリレート化合物、および実施例4で得た酸変性エポキシアクリレート化合物(実施例8)、更にKAYARAD R-5089(ビスフェノールA型エ

*部とを60°Cで溶解させた(エポキシ化合物:アクリル酸=0.5:1モル比)後、触媒として塩化トリエチルベンジル3.4部および重合禁止剤としてハイドロキノン0.1部を添加し、90～95°Cに加熱して、攪拌下に反応させた。反応中、酸価とエポキシ当量を測定し、酸価2.0mgKOH/g以下、かつ、エポキシ当量15,000g/eq以上に到達した時点を反応の終点として14時間反応を行い目的物を收率98%で得た。得られた目的物は温度60°Cで粘稠な液体であった。

【0022】上記で得た反応物について¹H-NMR測定(溶媒:DMSO、内部標準物質:TMS)を行い、下記の結果を得た。

ボキシアクリレートと二塩基酸無水物との反応物、日本化薬(株)製(比較例5)をそれぞれ50部用い、それぞれにデナカルT(キシレンノボラック型エポキシ樹脂、ナガセ化成製)15部、イルガキュア651(光重合開始剤、チバガイギー社製)5部、BYK357(消泡剤、ビッグケミー製)1部、フタロシアニングリーン(顔料、山陽色素製)1部、タルク20部および硫酸バリウム30部の組成で配合し、三本ロールミル(アイメックス社製)により混練して感光性樹脂組成物を作製した。この感光性樹脂組成物を用いて、下記の試験方法により評価しその結果を表1に示した。

【0027】(塗膜の製造方法)感光性樹脂組成物をスクリーン印刷法により、乾燥後の膜厚が40μmとなるよう銅張り積層板に全面塗布し、これを70°Cの乾燥器中に30分置き、タック性がなくなったのを確認し、平行露光機で露光バターンフィルムを載せて250mJ/cm²の光量を露光した。露光後、1%炭酸ナトリウム水溶液で60秒間、1.5kg/cm²のスプレー圧で現像を行った。水洗を行った後、160°C、1時間熱風乾燥器に入れ加熱硬化を行った。得られた硬化膜を有する基板について、後述の要領で、ガラス転移温度、吸水率、耐水性、ハンダ耐熱性の試験を行った。

【0028】(感光性樹脂塗布基板の評価方法)上述の方法により製造された感光性樹脂塗布基板を用いて、以下の試験方法により特性評価を行った。

(1).ガラス転移温度:塗膜を基板から剥離し、JIS6481の試験方法に準じ、TMA引張試験により測定を行った。
(2).吸水率:硬化膜を有する感光性樹脂塗布基板を用

い、50°Cで24時間乾燥後、重量を測定し(W1)、その後、プレッシャークッカー(121°C, 2気圧)下で1時間吸水させた後、再度重量を測定し(W2)、 $(W2 - W1)/W1 \times 100$ により吸水率(%)を求めた。

【0029】(3)耐水性：硬化膜を有する感光性樹脂塗布基板を用い、100°Cの煮沸水中で1時間あるいは2時間煮沸後の硬化膜の外観変化を目視で観察した。

○：外観変化無し

△：硬化膜の一部分に膨れが見られる

×：硬化膜のかなりの部分に膨れまたは剥離が見られる*10

	実施例				比較例		
	5	6	7	8	3	4	5
ガラス転移温度 (°C)	142	140	132	145	105	130	110
吸水率 (%)	0.6	0.6	0.7	0.7	1.4	0.8	1.3
耐水性 煮沸							
1hr	○	○	○	○	×	○	×
2hrs	○	○	○	○	×	△	×
3hrs	○	○	○	○	×	×	×
ハンダ耐熱性	○	○	○	○	△	○	△

【0032】

【発明の効果】本発明のエポキシアクリレート化合物は、高いガラス転移温度を有し、低吸水性であるため、耐水性および耐熱性に非常に優れており、更に本発明の※

* 【0030】(4)ハンダ耐熱性：硬化膜を有する感光性樹脂塗布基板を用い、JIS C 6481に準じ、260°Cのハンダ浴への試験片の10秒浸漬を10回行い、外観の変化を目視で観察した。

○：外観変化無し

△：硬化膜の一部分に膨れが見られる

×：硬化膜のかなりの部分に膨れまたは剥離が見られる

【表1】

【表1】

※ エポキシアクリレート化合物および酸変性エポキシアクリレート化合物を感光性樹脂とした場合、ソルダーレジ

スト、電子部品保護膜等への応用が期待できる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J027 AC03 AC04 AC06 AE01 AE02
AE04 AE07 AJ08 BA01 BA08
BA14 BA15 BA19 BA24 CA10
CB10 CC05 CD08 CD10
4J036 AA01 AD01 AD04 AD07 CA19
CA20 CA21 CA25 FA10 FA12
FB06 FB12 HA02 JA09

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-336144
 (43)Date of publication of application : 05.12.2000

(51)Int.CI. C08G 59/17
 C08F290/06

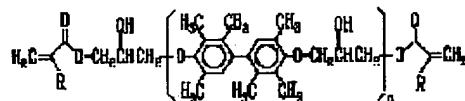
(21)Application number : 11-149729 (71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC
 (22)Date of filing : 28.05.1999 (72)Inventor : YOSHIMURA YUICHI
 KIMURA TAKASHI

(54) EPOXY ACRYLATE COMPOUND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new epoxy acrylate compound which gives a cured product having a high glass transition temperature and a low water-absorbing property and thereby excellent in water resistance and heat resistance and is also useful as a component for photosensitive resin compositions used for solder resists, electronic part-protecting films, and so on.

SOLUTION: A compound of the formula [R is H or methyl; (n) is a natural number, preferably a ≤9 natural number]. The compound of the formula is obtained, for example, by reacting the epoxy groups of the corresponding biphenyl skeleton-having epoxy compound with the carboxyl group of acrylic acid or methacrylic acid in the presence of a catalyst usually at 50 to 150° C for about 1 to 15 hr. The used catalyst includes amines such as triethylamine, quaternary ammonium salts such as tetramethylammonium salt, quaternary phosphonium salts, phosphines such as triphenyl phosphine, and imidazoles such as 2-methylimidazole. The compound of the formula may be compounded with a photopolymerization initiator, one or more photopolymerizable monomers, an organic solvent and so on to produce a photosensitive resin composition.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

[of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

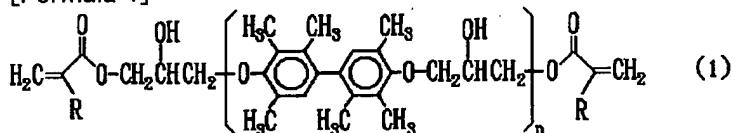
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The following general formula (1) Epoxy acrylate compound which has the biphenyl frame expressed.

[Formula 1]



(R shows a hydrogen atom or a methyl group among a formula, and n shows the natural number.)

[Claim 2] This general formula (1) Epoxy acrylate compound according to claim 1 whose n it sets and is 1.

[Claim 3] The acid denaturation epoxy acrylate compound to which an epoxy acrylate compound and a carboxylic acid according to claim 1, or a carboxylic anhydride is made to come to react.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a new epoxy acrylate compound, the epoxy acrylate compound of this invention carries out the polymerization of itself — or polymeric materials excellent in a water resisting property and thermal resistance can be obtained by carrying out copolymerization to other unsaturated compounds. Moreover, the epoxy acrylate compound of this invention can be used as a photopolymer constituent by combining with a photopolymerization initiator, and this photopolymer constituent can be used for the resin for nonelectrolytic plating resists besides the resin for permanent resists, such as resin for solder resists for manufacturing a printed circuit board, a printed wired board, etc., and an insulating resist of a build up substrate, the resin for the closures of a liquid crystal display panel, and an application with the still more extensive color filter of liquid crystal etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the epoxy acrylate compound is broadly used as a raw material of various functional polymer materials, such as a cross linking agent of sensitive material, an optical material, dental materials, and various macromolecules. However, the physical properties searched for as a functional polymer material are becoming still severer with the advancement of the military requirement in these applicable fields in recent years. As these physical properties, although thermal resistance, weatherability, low absorptivity, a high refractive index, high fracture toughness, etc. are searched for, these demand physical properties have not necessarily been satisfied the place which is the former.

[0003] For example, in printed wired board manufacture, being used for the photograph solder resist used as a permanent mask is known. As such a resist ingredient, there are a novolak mold epoxy acrylate compound which is indicated by JP.61-243869A, an acid denaturation object of a bisphenol fluorene mold epoxy acrylate compound which is indicated by JP.3-205417A, or these epoxy acrylate compound, etc. In a printed-circuit board application, the thermal resistance to peacock bath immersion is required of the epoxy acrylate compound used as a resist ingredient, bulging of the resist film and exfoliation take place that thermal resistance is inadequate to it, and it becomes the cause of defective generating.

[0004] In recent years, although an ingredient with the high dependability which the densification of a printed-circuit board progressed and was more excellent in thermal resistance was desired, the photograph solder resist using the conventional epoxy acrylate compound was not enough as thermal resistance. Therefore, a new epoxy acrylate compound which fills the above-mentioned demand was desired.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is in this invention offering a new epoxy acrylate compound and a photopolymer constituent excellent in the water resisting property and thermal resistance which were not able to be attained in a Prior art in view of the above-mentioned trouble.

[0006]

[Means for Solving the Problem] this invention person etc. completed this invention, as a result

vinyl pyrrolidone, methoxy polyethylene-glycol acrylate, and N,N-dimethylacrylamide, methyl acrylate, cyclohexyl acrylate, cyclohexyl methacrylate, diethylene glycol diacrylate, polypropylene-glycol diacrylate, and a pentaerythritol thoria chestnut rate, can be mentioned. [0014] Moreover, as an organic solvent, ester, such as cellosolves, such as aromatic hydrocarbon, such as ketones, such as a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, and a cyclohexanone, toluene, and a xylene, methyl cellosolve, and butyl cellosolve, a cellosolve acetate, and butyl acetate, can be mentioned.

[0015] Especially as the light source for stiffening a photopolymer constituent, although not limited, a xenon lamp, a low pressure mercury lamp, a medium-voltage mercury-vapor lamp, a high pressure mercury vapor lamp, an ultrahigh pressure mercury lamp, etc. are usually used.

[0016]

[Example] Hereafter, this invention is not limited by especially the following examples although this invention is concretely explained based on an example and the example of a comparison. In addition, the section in an example and especially % are weight criteria unless it refers. [0017] content volume which attached example of reference 1 thermometer, the dropping funnel, the cooling pipe, and the stirrer 1L (liter) 4 opening flask — the bottom of a nitrogen air current, 2, 2', 3, 5, 6, and 6' - hexa methyl biphenol The 135 sections and epichlorohydrin The 925 sections and dimethyl sulfide The 340 sections were put in and it was made to dissolve in this. This solution is heated at 55 degrees C, and it is a flake-like sodium hydroxide. The 40 sections After applying for 100 minutes and carrying out division addition, it was made to react for 30 minutes at 70 more degrees C by 55 degrees C for 2 hours. A rotary evaporator is used after reaction termination — the methyl isobutyl ketone of the 191 sections after distilling off superfluous epichlorohydrin, dimethyl sulfide, etc. by the scale loss draft at 130 degree C was added, and the residue was dissolved.

[0018] The solution of the methyl isobutyl ketone obtained above is heated at 70 degrees C, and it is 30% sodium-hydroxide water solution. The ten sections were added and it was made to react for 1 hour. Washing of reaction mixture was repeated with pure water after a reaction until pH of a penetrant remover became neutrality. Phase separation of the water layer is carried out, it removes, methyl isobutyl ketone is distilled off of scale loss pressing down and an organic layer using a rotary evaporator, and it is an epoxy compound. The 172 sections were obtained. The obtained epoxy compound is the melting point. It is a 115-degree C crystal and is weight per epoxy equivalent. It was 191 g/eq.

[0019] It sets for the example 1 of example of reference 2 reference, and is epichlorohydrin. Dimethyl sulfide was replaced with the 370 sections at the 93 sections, and also it was made to the same. Crystal of an epoxy resin The 164 sections were obtained. This epoxy resin is the melting point. 110 degrees C and weight per epoxy equivalent it was 209 g/eq.

[0020] It sets for the example 1 of example of reference 3 reference, and is epichlorohydrin. It replaced with the 278 sections, and also was made to the same. Crystal of an epoxy resin The 156 sections were obtained. This epoxy resin is the melting point. 102 degrees C and weight per epoxy equivalent it was 273 g/eq.

[0021] Epoxy compound obtained in the example 1 of example 1 reference The 172 sections and acrylic acid The 85 sections were dissolved at 60 degrees C. (epoxy compound: acrylic-acid =0.5:1 mole ratio) It is chlorination triethyl benzyl as after and a catalyst. It is hydroquinone as the 3.4 sections and polymerization inhibitor. The 0.1 sections were added, and it heated at 90-95 degrees C, and was made to react to the bottom of stirring. The acid number and weight per epoxy equivalent are measured during a reaction, and it is the acid number. Below 20 mgKOH/g and weight per epoxy equivalent. The reaction was performed for the time of reaching more than 15,000 g/eq as a terminal point of a reaction for 14 hours, and the specified substance was obtained at 98% of yield. The obtained specified substance was a viscous liquid at the temperature of 60 degrees C.

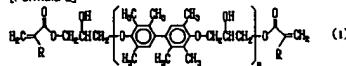
[0022] Reactant obtained above 1 H-NMR It measured (solvent: DMSO and internal standard matter(TMS), and the following result was obtained.

delta (ppm) The number of protons Attribution 1.8 6H — CH3 (about 3 and 5')

2.2 12H — CH3 (about 2, 2', 6, and 6')

of repeating examination wholeheartedly that said target should be attained. That is, this invention is the following general formula (1). It is the epoxy acrylate compound which has the biphenyl frame expressed, and is this general formula (1). It sets, and it is four or less and the epoxy acrylate compound which is especially 1 is [nine or less] more preferably suitable for n. [0007]

[Formula 2]



[(R shows a hydrogen atom or a methyl group among a formula, and n shows the natural number.) 0008]

[Embodiment of the Invention] The epoxy acrylate compound of this invention is compoundable according to a well-known approach. That is, it can obtain by making the carboxyl group of the epoxy group of an epoxy compound which has a corresponding biphenyl frame, an acrylic acid, or a methacrylic acid react. This reaction is usually at the temperature of the range of 50 ~ 150 °C. It carries out in about 1 ~ 15 hours. As a catalyst, imidazole derivatives, such as phosphines, such as quaternary salts, such as amines, such as triethylamine, a dimethyl butylamine, and tri-n-butylamine, a tetraethylammonium salt, a tetraethylammonium salt, and benzyl triethyl ammonium salt, or quaternary phosphonium salt, and other triphenyl phosphine, and 2-methylimidazole, 2-ethyl-4-methylimidazole, can be mentioned, for example. [0009] In the case of a reaction, aromatic compounds, such as ketones, such as ester, such as alcohols, such as a methanol, ethanol, propanol, a butanol, ethylene glycol, methyl cellosolve, and ethyl cellosolve, methyl cellosolve acetate, and ethyl cellosolve acetate, a methyl ethyl ketone, and methyl isobutyl ketone, benzene, toluene, a chlorobenzene, and a dichlorobenzene, etc. can be used as a reaction solvent. Moreover, hydroquinone, methyl hydroquinone, the hydroquinone monomethyl ether, 4-methyl quinoline, phenothiazin, etc. may be made to live together in the system of reaction as polymerization inhibitor in the case of a reaction. Furthermore, in order to control the polymerization reaction by the unsaturated bond, it can also react to the bottom of air currents, such as air, depending on the case. Moreover, in order to prevent the oxidation reaction with air in that case, antioxidants, such as 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, may be used together.

[0010] The acid denaturation epoxy acrylate compound of this invention is manufactured by making the above-mentioned epoxy acrylate compound react with a carboxylic acid or its acid anhydride. As this carboxylic acid or its acid anhydride, although these acid anhydrides, such as a maleic acid, a succinic acid, an itaconic acid, a phthalic acid, a terephthalic acid, hexahydrophthalic acid, a methyl tetrahydrophthalic acid, methyl hexahydrophthalic acid, chloroformic acid, a methyl NAJUKKU acid, trimellitic acid, pyromellitic acid, and benzophenone tetracarboxylic acid, can be mentioned, it is not limited to these, for example.

[0011] Moreover, it can consider as a photopolymer constituent by blending other photopolymerization nature monomers and/or organic solvents with the epoxy acrylate compound of this invention, and an acid denaturation epoxy acrylate compound which was mentioned above a photopolymerization initiator, and if needed.

[0012] As a photopolymerization initiator, for example Benzoin, such as benzoin and benzoin methyl ether Acetophenones, such as acetophenone, 1, and 1-dichloro acetophenone. Anthraquinone, such as anthraquinone and 2-methyl anthraquinone Thioxan tons, such as 2, 4-dimethyl thioxan ton, and 2-chloro thioxan ton Benzophenones, such as ketals, such as benzyl dimethyl ketal, a benzophenone, and a screw (diethylamino) benzophenone, can mention the multicomputer system photopolymerization initiator of these compounds and amines, such as benzyl dimethylamine and triethanolamine, etc. further. These are independent, or two or more sorts can use them, mixing.

[0013] As a photopolymerization nature monomer, nonaqueous solubility monomers, such as water-soluble monomers, such as 2-hydroxyethyl acrylate, 2-HIDOROKISHI propylacrylate, N-

2.5 2H — OH 3.8-4.3 10H — OCH2-CH-CH2O- 6.0 2H-CH = CH2 6.2 2H — CH = CH2 6.4 2H — CH = CH2 6.7 2H Aromatic series hydrogen This result to a reactant is a general formula (1). It set and it was checked that R is a hydrogen atom and n = 1.

[0023] Except having used the epoxy compound obtained in an example 2 and the examples 2 or 3 of reference, it reacted like the example 1 and the specified substance was obtained. This specified substance was a viscous liquid at 60 degrees C. In addition, it is 1 H-NMR the case where the epoxy resin of the examples 2 or 3 of reference is used. The integral ratio (6.0, 6.2, 6.4 ppm) of the proton which an acrylic radical has becomes small to the whole as the spectrum by measurement is the same as that of an example 1 almost and weight per epoxy equivalent becomes large.

[0024] It replaces with the epoxy resin used in the example 1 of reference in the example 1 of a comparison, and two examples 1, and is bisphenol A glycidyl ether (weight per epoxy equivalent 180/g eq). The 162 sections (example 1 of a comparison) Tetramethyl biphenyl glycidyl ether (weight per epoxy equivalent 190 g/eq) The 171 sections (example 2 of a comparison) It used and also the reactant with an acrylic acid was manufactured according to the example 1. The obtained reactant is a viscous liquid at 60 degrees C, and yield is each. They were 97% and 98%.

[0025] Epoxy acrylate compound obtained like the example 1 of example 4 reference To the 172 sections it is trimellitic anhydride. Add the 170 sections, and it is made to react at 90 degrees C for 20 hours, and is acid denaturation epoxy solvent. The 340 sections were obtained.

[0026] Examples 5-8, and the example 3 of a comparison — the 5 above-mentioned examples 1-3 (examples 5, 6, and 7), The epoxy acrylate compound obtained in the examples 1 and 2 (examples 3 and 4 of a comparison) of a comparison. And the acid denaturation epoxy acrylate compound obtained in the example 4 (example 8), furthermore — KAYARAD R-5089 (the reactant of Bisphenol A Mold epoxy acrylate and a dibasic-acid anhydride —) the Nippon Kayaku Co., Ltd. make (example 5 of a comparison) — respectively — 50 ***** — respectively

alkali — DENAKURAT (a xylene novolak mold epoxy resin —) The Nagase Brothers Chemicals 15 section, IRUGA cure 651 (a photopolymerization initiator, Ciba-Geigy make) The five sections, BYK 357 (a defoaming agent, product made from big KEMI) (a pigment —) The one section and Phthalocyanine Green Product made from Samyo coloring matter The one section, tale The 20 sections and barium sulfate It blended by the presentation of the ten sections, it kneaded by 3 roll mills (product made from eyc MEKKUSU), and the photopolymer constituent was produced.

Using this photopolymer constituent, the following test method estimated and that result was shown in Table 1.

[0027] (The manufacture approach of a paint film) With screen printing, the photopolymer constituent was completely applied to the copper-clad laminate so that the thickness after desication might be set to 40 micrometers, and it checked that every 30 minutes and tuck nature had been lost in the 70-degree C oven in this, the exposure pattern film was carried with the parallel exposure machine, and the quantity of light of 250 mJ/cm2 was exposed. They are for 60 seconds and 1.5kg/cm2 after exposure and with 1% sodium-carbonate water solution. Negatives were developed by spray **. It put into 160 degree C and a 1-hour air forced oven after rinsing, and heat hardening was performed. About the substrate which has the obtained hardening film, the trial glass transition temperature, water absorption, waterproof, and peacock heat-resistant was performed in the below-mentioned way.

[0028] (The evaluation approach of a photopolymer spreading substrate) Characterization was performed with the following test methods using the photopolymer spreading substrate manufactured by the above-mentioned approach.

(1) . glass-transition-temperature: — a paint film is exfoliated from a substrate and it applies to the test method of JIS 6481 correspondingly — it measured by the TMA tension test.

(2) . water absorption: — weight is measured after 24-hour desiccation at 50 degrees C using the photopolymer spreading substrate which has the hardening film (W1), and after making it absorb water under a pressure cooker (121 degrees C, two atmospheric pressures) after for 1 hour, weight is measured again (W2) -- / (W2-W1) W1x100 Water absorption (%) was searched for.

[0029] (3) . water resisting property: — the photopolymer spreading substrate which has the

hardening film is used — appearance change of the hardening film after 1 hour or 2-hour boiling was visually observed by the boiling underwater of 100 degree C. O x as which bulging is regarded by some —appearance-change-less** hardening film : [0030] as which bulging or exfoliation is regarded by most part of the hardening film (4). Pewter thermal-resistance — it applies to JIS C 6481 correspondingly using the photopolymer spreading substrate which has the hardening film — 10-second immersion of the test piece to the pewter bath of 260 degree C was performed 10 times, and change of an appearance was observed visually.

O x as which bulging is regarded by some —appearance-change-less** hardening film : [0031] as which bulging or exfoliation is regarded by most part of the hardening film
[Table 1]

An example. The example of a comparison 5 6 7 8 3 4 5 Glass transition temperature (degree C)
142 140 132 145 105 130 110 Water absorption (%) 0.8 0.6 0.7 1.4 0.8 1.3 Water resisting property Boiling 1hr O O O O x O x 2hrs(ses) O O O O x *** 3hrs O O O O x x x Pewter thermal resistance O O O O ** O ** [0032]

[Effect of the invention] The epoxy acrylate compound of this invention has a high glass transition temperature, and since it is low absorptivity, it excels in a water resisting property and thermal resistance very much, and when the epoxy acrylate compound of this invention and an acid denaturation epoxy acrylate compound are further used as a photopolymer, it can expect the application to a solder resist, an electronic-parts protective coat, etc.

[Translation done.]